

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:

Nam-Jeong LEE et al.

Application No.: TO BE ASSIGNED

Group Art Unit: TO BE ASSIGNED

Filed: November 20, 2003

Examiner:

For: POSITIVELY-CHARGED ELECTROPHOTOGRAPHIC ORGANIC PHOTORECEPTOR

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN  
APPLICATION IN ACCORDANCE  
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents  
PO Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No(s). 2003-1604

Filed: January 10, 2003

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP



By: \_\_\_\_\_

Michael D. Stein

Registration No. 37,240

Date: November 20, 2003

1201 New York Ave, N.W., Suite 700  
Washington, D.C. 20005  
Telephone: (202) 434-1500  
Facsimile: (202) 434-1501



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2003-0001604  
Application Number

출원년월일 : 2003년 01월 10일  
Date of Application  
JAN 10, 2003

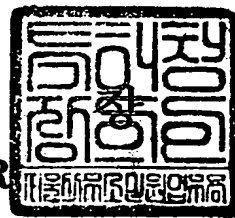
출원인 : 삼성전자주식회사  
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003      년      07      월      25      일

특      허      청

COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0008
【제출일자】	2003.01.10
【국제특허분류】	G03G
【발명의 명칭】	전자사진용 정대전형 유기 감광체
【발명의 영문명칭】	Positively charged organophotoreceptor for electrophotography
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-009556-9
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-002816-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이남정
【성명의 영문표기】	LEE, Nam Jeong
【주민등록번호】	701125-1408715
【우편번호】	442-470
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 963-2 신나무실 신성아파트 522동 203 호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	주혜리
【성명의 영문표기】	J00, Hae Ree
【주민등록번호】	781218-2063511

【우편번호】	157-012
【주소】	서울특별시 강서구 화곡2동 859-16호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	연경열
【성명의 영문표기】	YON, Kyung YoI
【주민등록번호】	630324-1042129
【우편번호】	463-765
【주소】	경기도 성남시 분당구 서현동 301 효자촌 삼환아파트 508동 1104호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 이해영 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	3 면 3,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	13 항 525,000 원
【합계】	557,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 전도성 지지체와, 상기 전도성 지지체 상부에 순차적으로 적층된 전하 수송층과 전하 발생층을 구비한 전자사진용 정대전형 유기 감광체를 제공하며, 상기 전하 발생층은 전자 수송 물질인 플루오렌계 화합물, 전하 발생 물질, 결합제 및 유기용매를 포함하는 전하 발생층 형성용 조성물을 코팅 및 건조하여 얻는다. 본 발명에 따르면, 전하발생층 코팅시 오염을 억제하면서 감도가 높고, 대전전위와 노광전위 등과 같은 유기 감광체의 정전기적 성질을 조절하기가 용이한 정대전형 유기감광체를 제조할 수 있다. 또한, 유기감광층을 얇은 두께로 형성하여도 높은 대전전위와 낮은 노광전위의 특성을 보이기 때문에 유기 감광체의 표면 전하량이 커짐에 따라 입자 크기가 작으면서도 보유 전하량이 높은 습식 토너의 전자사진 현상 시스템에 용이하게 적용할 수 있다.

**【명세서】****【발명의 명칭】**

전자사진용 정대전형 유기 감광체{Positively charged organophotoreceptor for electrophotography}

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <1> 본 발명은 전자사진용 정대전형 유기 감광체에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 감도 및 정전기적 특성이 개선된 다층 구조 정대전형 유기 감광체에 관한 것이다.
- <2> 전자사진용 이층구조 정대전형 유기감광체는 기본적으로 전도성 지지체와, 이 상부에 순차적으로 적층된 전하수송층(CTL, charge transport layer)과 전하발생층(CGL, charge generation layer)을 구비한다.
- <3> 상기 전하발생층은 두께가 얇기 때문에 토너, 클리닝블레이드와의 마찰에 의해 쉽게 마모될 수 있다. 이를 보완하기 위해 전하발생층 위에 오버코트층(OCL, overcoat layer)을 더 도입할 수 있다. 또한, 전도성지지체와 전하수송층 간의 접착력을 향상시키고 전하의 이동을 저지하기 위한 접착층 또는 전하저지층을 전도성지지체와 전하수송층 사이에 더 도입할 수 있다.
- <4> 상술한 기본적 구조를 갖는 이층구조 정대전형 유기감광체가 전자사진적으로 화상을 형성하는 원리는 다음과 같다.

- <5> 유기 감광체의 표면에 양(+)전하를 대전시키고, 레이저빔을 조사하면 전하발생층에서 양전하 및 음전하가 발생한다. 이때, 인가된 전기장에 의해 양전하는 전하수송층으로 주입된 후 전도성 지지체로 이동하는 한편, 음전하(전자)는 전하발생층의 표면(전하발생층 표면에 오버코트층이 코팅되어 있는 경우에는 오버코트층의 표면)으로 이동하여 표면 전하를 중화시키게 된다. 그리하여 노광된 부분의 표면전위가 달라지고 그에 따른 잠상이 형성된다. 이 잠상 영역에 토너가 현상되면 유기감광체의 표면에 화상이 형성된다. 이와 같이 형성된 화상은 종이 또는 전사체와 같은 수용체 표면으로 전사된다.
- <6> 이층 구조 정대전형 유기감광체는 전하수송층과 전하발생층 각각의 역할이 분리되어 있기 때문에, 한 개의 층에서 일련의 전기적 성질을 모두 만족시켜야 하는 일층형 유기감광체에 비해, 대전전위 및 노광전위 각각의 전기적 특성을 훨씬 더 용이하게 설계할 수 있다.
- <7> 더욱기, 전하발생층 및 전하수송층의 코팅 두께가 더 얇더라도 이층구조 유기감광체에는 전기장을 안정하게 인가할 수 있다. 따라서, 이층구조 유기감광체는, 많은 전하량을 보유할 수 있게 되어 그 표면에 다량의 토너를 현상시킬 수 있게 된다. 따라서 이층구조 정대전형 유기감광체는 건식 토너 뿐만 아니라 입자크기가 작고 전하량이 높은 습식 토너에도 용이하게 적용될 수 있다.
- <8> 그러나, 이층구조 정대전형 유기감광체의 전하발생층 형성용 조성물을 전하수송층 상부에 코팅하는 과정에서, 전하발생층 형성용 조성물에 포함되어 있는 유기용매가 전하수송층의 일부를 용해시키기 때문에 전하수송층의 두께가 변화되거나

전하수송층 구성물질이 용출된다. 전하수송층의 두께 변화는 유기감광체의 대전전위의 저하 및 불균일성을 유발하며, 용출된 전하수송층 구성물질은 전하발생층 형성용 조성물을 오염시키게 된다.

<9> 이러한 문제점을 해결하기 위하여 전하발생층 형성용 조성물의 유기용매로서 전하수송층 구성물질을 용해시키지 않는 용매를 사용하는 방법이 제안되었다..

<10> 그러나, 이 방법에 의하여 제조된 이층구조 유기감광체에서는 전하수송층과 전하발생층 사이의 계면이 확연히 구분되어 레이저빔에 의하여 전하발생층에서 발생한 전하가 전하수송층에 주입되지 못하기 때문에 노광된 부분의 표면전위가 충분히 낮아지지 않고, 반복 사용시 노광전위가 계속하여 증가한다는 단점이 있다.

<11> 한편, 일본 특개평 2-97961호에 의하면, 전도성 지지체 상부에 전하발생층과 전하수송층이 순차적으로 적층된 부대전형 전자사진 감광체가 개시되며, 상기 전하발생층은 결착수지중에 정공수송성의 전하 발생 안료와 플루오렌계 화합물을 함유한다.

<12> 그러나, 상술한 유기 감광체는 프린터의 공정속도의 증가에 따른 유기 감광체의 감도와 반복적인 전자사진공정시 노광전위 및 잔류 전위 특성이 만족할 만한 수준에 이르지 못하여 개선의 여지가 많다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<13> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여 감도와 정전기적 특성이 개선된 전자사진용 정대전형 유기 감광체를 제공하는 것이다.





<14> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 유기 감광체를 채용함으로써 프린터의 공정속도 증가에 따른 감도가 향상되고, 반복적인 전자사진공정시 노광전위 및 잔류전위 상승이 효과적으로 억제된 전자사진적인 화상 형성 방법을 제공하는 것이다.

### 【발명의 구성 및 작용】

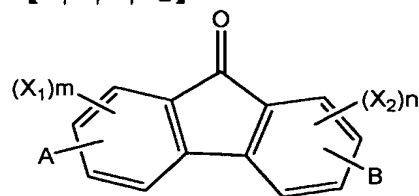
<15> 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는

<16> 전도성 지지체와, 상기 전도성 지지체 상부에 순차적으로 적층된 전하 수송층과 전하 발생층을 구비한 전자사진용 정대전형 유기 감광체에 있어서,

<17> 상기 전하 발생층이,

<18> 화학식 1로 표시되는 플루오렌계 화합물, 전하 발생 물질, 결합제 및 유기용매를 포함하는 전하 발생층 형성용 조성물을 코팅 및 건조하여 얻은 것임을 특징으로 하는 전자사진용 정대전형 유기 감광체를 제공한다.

<19> 【화학식 1】



<20> 상기식중, A와 B는 서로에 관계없이 카르복실기(-COOH), 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알콕시카르보닐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알킬아미노카르보닐기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

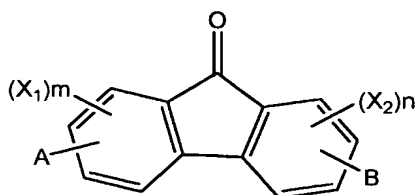
<21>  $X_1$ ,  $X_2$ 는 서로에 관계없이 할로젠 원자이고,

<22> m, n은 서로에 관계없이 0 내지 3의 정수이다.

- <23> 상기 전하발생층 형성용 조성물에서, 전하 발생 물질은 프탈로시아닌계 안료인 것이 바람직하며, 상기 결합제는 폴리비닐부티랄인 것이 바람직하다.
- <24> 본 발명의 다른 기술적 과제는 상술한 전자사진용 정대전형 유기 감광체를 습식 토너와 직접적으로 접촉시키는 것을 특징으로 하는 전자사진적인 화상 형성 방법에 의하여 이루어진다.
- <25> 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- <26> 본 발명의 전자사진 정대전형 유기 감광체는 전도성 지지체 상부에 전하수송층과 전하 발생층이 순차적으로 적층된 구조를 갖고 있다. 전하 발생층과 전하수송층이 순차적으로 적층된 구조를 갖고 있다.
- <27> 상기 전하 발생층 형성용 조성물은 전자 수송 물질로서 화학식 1로 표시되는 플루오렌계 화합물이 첨가되어 레이저빔에 의하여 발생된 전하가 전하수송층과 오버코트층에 용이하게 주입된다.

<28> <화학식 1>

<29>



- <30> 상기식중, A와 B는 서로에 관계없이 카르복실기(-COOH), 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알콕시카르보닐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알킬아미노카르보닐기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

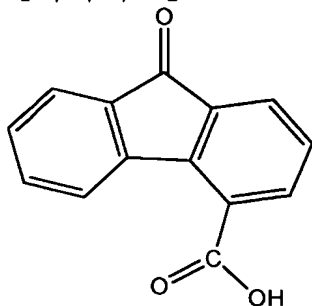
- <31>  $X_1$ ,  $X_2$ 는 서로 독립적으로 할로젠 원자이고,

<32> m, n은 서로에 관계없이 0 내지 3의 정수이다.

<33> 본 발명의 전하 발생층 형성용 조성물은 전하 발생 물질, 결합제, 전자수송물질인 화학식 1로 표시되는 플루오렌계 화합물 및 용매로 이루어진다. 여기에서 화학식 1로 표시되는 플루오렌계 화합물의 함량은 전하 발생층 형성용 조성물의 고형분 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 20 중량부이다. 만약 화학식 1로 표시되는 플루오렌계 화합물의 함량이 상기 범위 미만이면, 발생된 음전하를 효과적으로 주입시키지 못하여 노광 전위가 높거나 전자사진적 싸이클링시 상승하고, 상기 범위를 초과하면 대전전위가 낮아지는 현상을 보여 바람직하지 못하다. 여기에서 고형분은 건조 후에도 증발되지 않고 유기감광체의 구성 물질로서 남아 있게되는 성분을 말하며, 본 발명에서 고형분은 전하 발생 물질과, 화학식 1의 플루오렌계 화합물과, 결합제의 혼합물을 의미한다.

<34> 상기 화학식 1로 표시되는 플루오렌계 화합물의 구체적인 예로서, 화학식 2로 표시되는 9-옥소-9H-플루오렌-4-카르복실산(9-Oxo-fluorene-4-carboxylic acid)이 있다.

<35> 【화학식 2】



<36> 상기 전하발생층 형성용 조성물에 사용되는 전하발생물질은 염료, 안료와 같이 광을 흡수하여 전하 캐리어를 생성하는 물질로서, 예를 들면, 금속 프리 프탈로시아닌(예: Progen 1x-폼 메탈 프리 프탈로시아닌, Zeneca Inc.), 티타늄 프탈로시아닌, 구리 프탈로시아닌, 티타닐옥시 프탈로시아닌, 하이드록시갈륨 프탈로시아닌과 같은 금속 프탈로

시아닌 등을 사용할 수 있다. 그리고 상기 전하 발생 물질의 함량은 전하발생층 형성용 조성물의 고형분을 기준으로 하여 55 내지 85 중량부인 것이 바람직하다. 만약 전하 발생 물질의 함량이 상기 범위를 벗어나면 전하 발생 능력면에서 바람직하지 못하다.

<37>       상기 전하 발생층 형성용 조성물에 사용되는 결합제는 전하 발생 물질을 분산 또는 용해시킬 수 있어야 하며, 이의 구체적인 예로는 폴리비닐부티랄, 폴리카보네이트, 폴리비닐알콜, 폴리스티렌-Co-부타디엔, 개질 아크릴 폴리머, 폴리비닐아세테이트, 스티렌-알키드 수지, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리카보네이트, 폴리아크릴산, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 스티렌 폴리머, 알키드 수지, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리에테르 및 이들의 혼합물 등이 있다. 그리고 결합제의 함량은 전하발생층 형성용 조성물의 고형분 100 중량부를 기준으로 하여 약 10 내지 약 40 중량부이다. 만약 결합제의 함량이 상기 범위 미만이면 전하 수송층에 대한 전하 발생층의 결합력이 저하되고 상기 범위를 초과하면 전하 발생 물질의 함량이 상대적으로 줄어들게 되어 전하 발생 능력이 감소되므로 바람직하지 못하다.

<38>       상기 전하 발생층 형성용 조성물의 유기용매는 알콜계 용매와 아세테이트계 용매로 이루어진다. 여기에서 알콜계 용매의 예로는, 에탄올, 이소프로필알콜, n-부탄올, 메탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 디아세톤알콜, 이소부틸알콜, t-부틸알콜 및 그 혼합물을 들 수 있고, 상기 아세테이트계 용매의 구체적인 예로는, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 이소프로필아세테이트, 이소부틸아세테이트, sec-부틸아세테이트 및 그 혼합물을 들 수 있다. 상기 아세테이트계 용매의 함량은 알콜계 용매와 아세테이트계 용매의 총함량 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 약 50 중량부이고, 상기 전하발생층 형성용 조성물

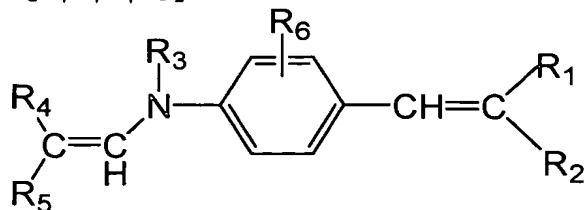
중에서 고품분과, 유기용매(알콜계 용매와 아세테이트계 용매의 혼합물)의 함량비는 1:99 내지 10:90이다. 만약 상기 전하발생층 형성용 조성물에서 알콜계 용매와 아세테이트계 용매의 총함량이 상기 범위 미만이면 전하발생층이 두꺼워지고 이에 따라 암감도가 커지는 등 감광체의 전자사진적 성질이 열화되며, 상기 범위를 초과하면 전하발생층이 너무 얇게 코팅되어 레이저 빔을 조사받았을 때 발생하는 전하량의 절대치가 작아서 조사된 부분의 노광전위값이 높게 될 가능성이 있다. 그리고 아세테이트계 유기용매에 대한 알콜계 용매의 함량이 상기 범위 미만이면 전하수송층위에 코팅시 전하수송층의 구성 성분이 용해되어 코팅이 불가능하게 되고, 상기 범위를 초과하면 전하수송층과 전하발생층 사이의 적절한 상태의 계면이 형성되지 않아 전하주입이 용이하지 않게 되어 노광전위값이 높아질 가능성이 있다.

<39>        상기 전하 발생층 형성용 조성물은 염기성 화합물을 더 포함하기도 한다. 이와 같이 염기성 화합물을 더 부가하면, 첨가한 전자수송물질의 용해도를 증가시킬 수 있는 잇점이 있다. 상기 염기성 화합물의 예로는, 암모늄 하이드록사이드, 수산화나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있고, 이의 함량은 전하 발생층 형성용 조성물의 고품분 총중량 100 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부인 것이 바람직하다.

<40>        본 발명의 전하 수송층 형성용 조성물은 제1정공수송물질, 제2정공수송물질, 결합제 및 용매로 이루어진다.

<41>        상기 제 1 정공수송물질로는 화학식 3으로 표시되는 스틸벤(stylbene) 계열의 전하수송물질중에서 선택되는 하나 이상을 사용한다.

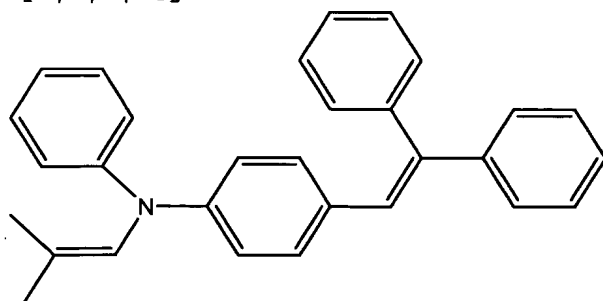
## &lt;42&gt; 【화학식 3】



<43>       상기식중,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립하여, 수소 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 스티릴기이고,  $R_1$  및  $R_2$  중의 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 아릴기이거나, 치환 또는 비치환된 스티릴기이며;  $R_3$ 는 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 아르알킬, 또는 치환 또는 비치환된 아릴기이며;  $R_4$  및  $R_5$ 는 각각 독립하여, 수소원자, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 벤질, 또는 치환 또는 비치환된 페닐기이며;  $R_6$ 은 수소 원자, 치환 또는 비치환된 알킬기, 치환 또는 비치환된 알콕시기, 또는 할로젠 원자이다.

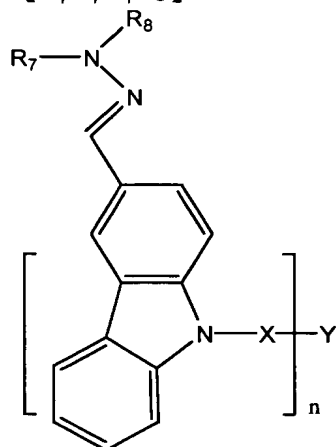
<44>       상기 화학식 3로 표시되는 스티벤 (stybene) 계열의 전하수송물질의 구체적인 예로는 화학식 4로 표시되는 화합물이 있다.

## &lt;45&gt; 【화학식 4】



<46>       상기 제 2 정공수송물질은 아세테이트계 용매에 잘 용해되지 않는 성질을 갖는 전하수송물질로서, 예를 들면, 화학식 5로 표시되는 히드라존 계열의 전하수송물질 중에서 선택되는 하나 이상이 사용될 수 있다.

<47> 【화학식 5】

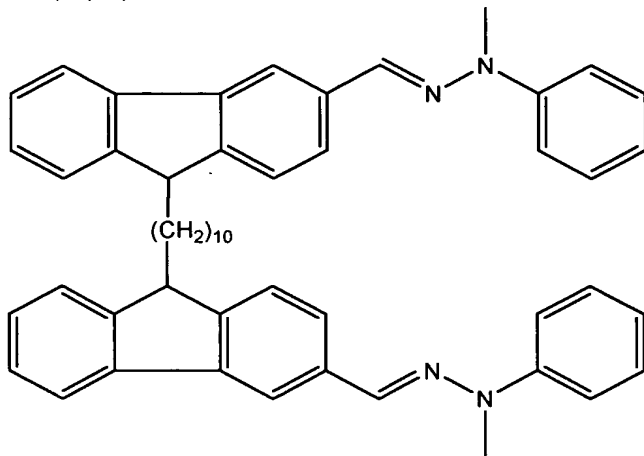


<48> 상기식중,  $n$ 은 2 내지 6의 정수이며,

<49>  $R_7$ 과  $R_8$ 은 서로 독립적으로 알킬기, 시클로알킬기, 또는 아릴기이거나,  $R_7$ 과  $R_8$ 은 질소원자로 연결되어 링을 형성할 수 있으며;  $Y$ 는 결합(bond), 탄소원자,  $-CR_9$ 기, 아릴기, 시클로알킬기, 또는 시클로실록실기일 수 있는데, 상기  $R_9$ 는 수소원자, 알킬기, 또는 아릴기이며;  $X$ 는  $-(CH_2)_m-$ 의 화학식을 갖는 연결기(linking group)로서  $m$ 은 4 내지 10의 정수이고, 한 개 이상의 메틸렌기가 산소원자, 카르보닐기, 또는 에스테르기로 치환될 수 있다.

<50> 상기 화학식 5로 표시되는 히드라존계 화합물의 구체적인 예로서 화학식 6으로 표시되는 화합물이 있다.

## &lt;51&gt; 【화학식 6】



<52>       상기 제 1 정공수송물질 및 제 2 정공수송물질의 총합량은 전하수송층 형성용 조성물의 고형분 100 중량부를 기준으로 하여 제 1 정공수송물질 및 제 2 정공수송물질의 총합량은 40 내지 60 중량부인 것이 바람직하다. 만약 제 1 정공수송물질의 함량이 상기 범위 미만이면 전하발생층과 전하수송층 사이의 계면이 확연해져서 전하주입이 용이하지 않게 되고, 상기 범위를 초과하면 플루오렌의 용매인 아세테이트계 용매에 제 1 전하수송물질이 너무 많이 용해될 가능성이 있다.

<53>       본 발명에 따른 전하수송층 형성용 조성물에 사용되는 결합제로는 실리콘 수지, 폴리아미드 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 폴리케톤 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리카보네이트 공중합체, 폴리에스테르카보네이트 수지, 폴리포르말 수지, 폴리(2,6-디메틸페닐렌옥사이드), 폴리비닐부티랄 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 스티렌-아크릴 공중합체, 폴리아크릴 수지, 폴리스티렌 수지, 멜라민 수지, 스티렌-부타디엔 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트 수지, 폴리비닐클로라이드, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 비닐클로라이드-비닐아세테이트 공중합체, 폴리아크릴아미드 수지, 폴리비닐카르바졸, 폴리비닐피라졸린, 폴리비닐피렌 및 폴리에스테르 공중합체 등이다. 이들



결합제는 개별적으로 또는 둘 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다. 그리고 결합제의 함량은 전하수송층 형성용 조성물의 고형분 100 중량부를 기준으로 하여 40 내지 60 중량부이다. 만약 결합제의 함량이 상기 범위 미만이면 전하수송물질의 필름 형성에 문제가 발생할 수 있을 뿐만아니라 전하발생층 코팅시 전하수송물질이 용해되기 쉽고, 상기 범위를 초과하면 전하수송물질의 상대적인 양이 작아져서 주입된 전하의 이동성이 저하될 수 있다.

<54> 본 발명에 따른 전하수송층 형성용 조성물에 사용되는 유기용매로서, 예를 들면, 방향족 용매(예를 들면, 톨루엔, 크실렌, 아니솔 등), 케톤 용매(예를 들면, 시클로헥산온, 메틸시클로헥산온 등), 탄화수소 할라이드 용매(예를 들면, 메틸렌 클로라이드, 테트라클로로카본) 및 에테르 용매(예를 들면, 테트라하이드로퓨란, 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥산 등) 등이 사용될 수 있다. 이들 용매는 개별적으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 그리고 유기용매의 함량은 전하수송층 형성용 조성물의 총중량을 기준으로 하여 70 내지 80 중량%이며, 고형분의 함량은 20 내지 30 중량%이다. 만약 유기용매의 함량이 상기 범위 미만이면 전하수송물질 및 결합제를 용해시켜 안정한 코팅액 조성물을 얻을 수 없으며, 상기 범위를 초과하면 코팅액 조성물의 점도가 너무 낮아서 원하는 전하수송층의 두께를 얻기가 어렵다.

<55> 본 발명에 따른 전하수송층 형성용 조성물과 전하발생층 형성용 조성물은 필요에 따라 가소제, 유동화제, 안티-핀홀제, 산화방지제 및 UV흡수제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 도 있다. 여기에서 첨가제의 총합량은 전하 발생 물질 또는 전하 수송 물질 100 중량부를 기준으로 하여 0.001 내지 5 중량부이다.

- <56>      상기 가소제의 예로는 비페닐, 3,3',4,4'-테트라메틸-1,1'비페닐, 3,3'',4,4''-테트라메틸-p-테르페닐, 3,3'',4,4''-테트라메틸-m-테르페닐, 파라핀 할라이드, 디메틸나프탈렌 및 디부틸프탈레이트이 있다. 그리고 상기 유동화제의 예로서는, 모다플로우(상표명, Monsanto Chemical사의 제품) 및 아크로날4에프(상표명, BASF사 제품)이 있다.
- <57>      상기 안티-핀홀제의 예로는 벤조인 및 디메틸프탈레이트가 있고, 상기 산화방지제의 예 및 사용가능한 UV 흡수제의 예는 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 2,4-비스(n-옥틸티오)-6-(4-히드록시-3,5-디-t-부틸아닐리노)-1,3,5-트리아진, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-t-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 2-(5-t-부틸-2-히드록시페닐)벤조트리아졸, 2-[2-히드록시-3,5-비스( $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질)페닐]-2H-벤조트리아졸 등을 들 수 있다.
- <58>      본 발명에서 제공하는 전자사진용 이층구조 정대전형 유기감광체의 제조 방법을 살펴보면 다음과 같다.
- <59>      전도성 지지체 표면에, 상술한 전하수송층 형성용 조성물을 코팅 및 건조시켜 전하수송층을 형성한다. 여기에서 전하수송층 형성용 조성물의 코팅방법은 특별한 제한은 없으나 예를 들면, 링코팅법, 딥코팅법, 스프레이코팅법 등이 사용될 수 있다. 상기 건조는 통상 80 내지 140℃의 온도에서 5 내지 90분 동안 실시된다. 최종적으로 형성되는 전하수송층의 두께가 5 내지 20  $\mu\text{m}$  정도가 되도록 한다.
- <60>      이어서, 상기 전하수송층의 상부에, 전하발생물질, 결합제, 알콜계 용매 및 아세테이트계 용매를 포함하는 전하발생층 코팅액 조성물을 코팅 및 건조시켜 전하발생층을 형성한다.

- <61>       상기 전하발생층 형성용 조성물을 전하수송층 표면에 코팅하는 방법으로서, 특별한 제한은 없으나 예를 들면, 링코팅법, 딥코팅법 또는 스프레이코팅법 등이 사용될 수 있다. 그리고 상기 건조는 통상 80 내지 140℃의 온도에서 5 내지 90분 동안 수행된다. 최종적으로 형성되는 전하발생층의 두께가 0.2 내지 1.0  $\mu\text{m}$  정도가 되도록 한다.
- <62>       본 발명에 따른 유기감광체는 전하저지층, 오버코트층 등을 형성시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- <63>       상기 전하저지층은 전도성지지체와 전하수송층 사이에 형성되어 접착력을 향상시키고 전도성 지지체에서 전자가 주입되는 것을 막는 역할을 하며, 오버코트층은 전하발생층 상부에 형성되어 이를 보호하는 역할을 한다. 상기 오버코트층은, 예를 들면, 폴리아미노에테르, 폴리우레탄 또는 실세스퀴옥산 등과 같은 물질로 구성될 수 있으나, 반드시 이에 한정되지는 않는다.
- <64>       또한, 본 발명에 따르는 전자사진용 이층구조 정대전형 유기감광체는 상기 전하발생층 표면에 형성된 오버코트층 및 상기 전하발생층과 전도성지지체 사이에 형성된 접착층을 더 포함할 수 있다. 오버코트층은, 전하발생층이 두께가 얇기 때문에 토너, 클리닝 블레이드와의 마찰에 의해 쉽게 마모될 수 있으므로 이를 보완하기 위해 전하발생층 위에 더 도입될 수 있다. 또한, 접착층은 전도성지지체와 전하수송층 간의 접착력을 향상시키고 전하의 이동을 저지하기 위하여 전도성지지체와 전하수송층 사이에 더 도입될 수 있다. 상기 오버코트층은, 예를 들면, 폴리아미노에테르, 폴리우레탄 또는 실세스퀴옥산 등과 같은 물질로 구성될 수 있으나, 반드시 이에 한정되지는 않는다.
- <65>       본 발명의 이층 구조를 갖는 정대전형 유기 감광체는 전하발생층과 전하수송층 사이에 적절하게 형성된 계면을 가지고 있기 때문에 전하발생층에서 발생된 전하가 전하수

송층에 용이하게 주입될 수 있으며, 그에 따라 본 발명의 유기감광체는 건식 또는 습식 토너 특히 습식 토너를 이용한 전자 사진 화상 형성 공정에 매우 유용하게 사용할 수 있다. 그 중에서 특히 습식 토너를 이용하는 경우 화상 고정(fixing)에 저에너지가 요구되면서도 고해상도의 이미지를 얻을 수 있다는 잇점을 가지고 있다.

<66> 본 발명의 유기 감광체를 이용하여 전자사진적으로 화상을 형성하는 방법을 살펴보면 다음과 같다.

<67> 먼저, 유기 감광체를 균일하게 대전시키고, 유기 감광체의 일부를 노광시켜서 잠상을 형성한다. 이어서, 상기 잠상에 토너 특히 습식 토너를 가하여 유기 감광체와 습식 토너를 직접적으로 접촉시켜 톤 화상(toned image)을 형성한다. 이어서, 상기 톤 화상을 최종 수용체 쉬트상에 전사시킴으로써 화상이 형성된다.

<68> 이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 예시하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예들로 한정되는 것은 아니다.

<69> <실시예 1>

<70> 제1정공수송물질인 화학식 4로 표시되는 화합물 1.15g과, 제2정공수송물질인 화학식 6으로 표시되는 화합물 1.15g과, 폴리에틸렌테레프탈레이트(O-PET, Kanebo사, Japan) 0.23g과 폴리카보네이트(PCZ200, Mitsubishi Chemical사, Japan) 2.07g을 테트라하이드로퓨란 15.4g에 용해하여 전하 수송층 형성용 조성물을 준비하였다. 이렇게 얻어진 전하 수송층 형성용 조성물을 평균기공크기  $1\mu\text{m}$ 의 시린지 필터를 이용하여 여과한 후, 이를 알루미늄 드럼 상부에 링 코팅 장치를 이용하여 300mm/min의 속도로 코팅하고 110℃에서 15분동안 건조하여 약  $8\mu\text{m}$  두께의 전하 수송층을 형성하였다.

<71> 이와 별도로, 폴리비닐부티랄(BX-, Sekisui, Japan) 0.84g을 에탄올 17.2g에 용해시킨 다음, 여기에 전하발생물질인 TiOPc 1.96g을 부가 및 혼합하였다. 아트리터 형태의 밀링 장치에 상기 혼합물을 넣고 1시간동안 밀링하여 분산액을 얻었다.

<72> 화학식 2로 표시되는 화합물 0.04g에 부틸 아세테이트 7.68g을 용해시켜 분산액을 얻고, 상기 분산액 5.11g과 에탄올 7.21g을 혼합하여 전하 발생층 형성용 조성물을 제조하였다. 이 조성물을 평균기공크기  $5\mu\text{m}$ 의 시린지 필터를 이용하여 여과한 후, 링 코팅 장치를 이용하여 250mm/min의 속도로 코팅하고  $110^{\circ}\text{C}$ 에서 15분동안 건조하여 약  $0.3\mu\text{m}$  두께의 전하 발생층을 형성하였다.

<73> 증류수 11.70g과 이소프로필 알콜 1.90g을 혼합한 다음, 여기에 음이온성 폴리우레탄 수분산체 HWU 305A(고형분 40%, 물 55%, NMP 5%: Hepce Chem Co., Ltd. 한국) 2.50g을 부가 및 혼합하고 1시간동안 초음파를 가하였다. 얻어진 코팅액을 평균 기공 크기  $1\mu\text{m}$ 의 시린지 필터를 이용하여 여과한 후, 링 코팅 장치를 이용하여 200mm/min의 속도로 코팅하고  $120^{\circ}\text{C}$ 에서 20분동안 오븐에서 건조하여 오버코트층을 형성함으로써 유기 감광체를 완성하였다.

<74> <실시예 2>

<75> 전하 수송층 형성용 조성물 제조시 화학식 2로 표시되는 화합물의 함량이 0.04g에서 0.08g으로 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 감광체를 완성하였다.

<76> <실시예 2>

<77> 전하 수송층 형성용 조성물 제조시 화학식 2로 표시되는 화합물의 함량이 0.04g에서 0.16g으로 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 감광체를 완성하였다.

<78> <비교예 1>

<79> 전하 발생층 형성용 조성물 제조시 화학식 2로 표시되는 화합물을 부가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 유기 감광체를 완성하였다.

<80> 상기 실시예 1-3 및 비교예 1에 따라 제조된 유기 감광체에 있어서, 대전전위 및 노광전위를 측정하였고, 그 결과는 하기 표 1과 같다. 여기에서 상기 대전 전위( $V_o$ ) 및 노광전위( $V_d$ )는 전자사진공정 사이클링(대전-노광-제전) 장치를 이용하여 측정하였고, 드럼의 선속도는 약 5 inch/sec이고, 레이저 파워는 약 0.3mW이었다.

<81> 【표 1】

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1
$V_o(V)$ [1사이클]	795	790	785	800
$V_d(V)$ [1사이클]	70	60	50	80
$V_o(V)$ [3000사이클]	810	800	795	815
$V_d(V)$ [3000사이클]	100	85	75	120

<82> 상기 표 1로부터 알 수 있듯이, 전하 발생층 형성용 조성물에 화학식 2의 화합물이 부가된 경우(실시예 1-3)는 그렇지 않은 경우(비교예 1)와 비교하여 노광전위가 낮았고, 대전-노광-제전 전자사진공정이 약 3000 사이클 반복하는 경우 노광전위의 증가치가 감소된다는 것을 알 수 있었다.

**【발명의 효과】**

<83> 습식 토너의 전자사진 현상 시스템에 적용할 수 있다. 본 발명에 의하면, 전하발생층 코팅시 오염을 억제하면서 감도가 높고, 전하수송층 및 전하발생층의 층 두께 조절이 가능하며, 대전전위와 노광전위 등과 같은 유기 감광체의 정전기적 성질을 조절하기가 용이하다. 또한, 전하발생층을 얇은 두께로 형성하여도 높은 대전전위와 낮은 노광전위의 특성을 보이기 때문에 유기 감광체의 표면 전하량이 커짐에 따라 입자 크기가 작아져서도 보유 전하량이 높은 습식 토너의 전자사진 현상 시스템에 적용할 수 있다.

## 【특허청구범위】

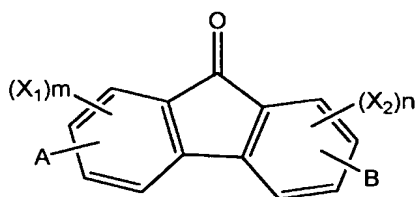
## 【청구항 1】

전도성 지지체와, 상기 전도성 지지체 상부에 순차적으로 적층된 전하 수송층과 전하 발생층을 구비한 전자사진용 정대전형 유기 감광체에 있어서,

상기 전하 발생층이,

화학식 1로 표시되는 플루오렌계 화합물, 전하 발생 물질, 결합제 및 유기용매를 포함하는 전하 발생층 형성용 조성물을 코팅 및 건조하여 얻은 것임을 특징으로 하는 전자사진용 정대전형 유기 감광체.

< 화학식 1 >



상기식중, A와 B는 서로에 관계없이 카르복실기(-COOH), 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알콕시카르보닐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알킬아미노카르보닐기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

$X_1$ ,  $X_2$ 는 서로에 관계없이 할로젠 원자이고,

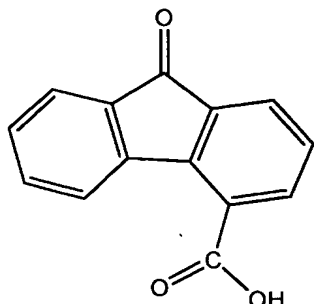
$m$ ,  $n$ 은 서로에 관계없이 0 내지 3의 정수이다.

## 【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 플루오렌계 화합물이 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 전자사진용 정대전형 유기 감광체.



## &lt; 화학식 2 &gt;



## 【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 플루오렌계 화합물의 함량은 전하발생층 형성용 조성물의 고형분 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 20 중량부인 것을 특징으로 하는 전자사진용 정대전형 유기 감광체.

## 【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 유기 용매가 알콜계 용매와 아세테이트계 용매의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 전자사진용 정대전형 유기 감광체.

## 【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 아세테이트계 유기 용매의 함량이, 알콜계 용매와 아세테이트계 용매의 총합량 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 약 50 중량부인 것을 특징으로 하는 전자사진용 정대전형 유기 감광체.

## 【청구항 6】

제4항에 있어서, 상기 알콜계 용매는 에탄올, 이소프로필알콜, 부탄올, 메탄올, 1-메톡시-2-프로판올, 디아세톤알콜, 이소부틸알콜, t-부틸알콜로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

상기 아세테이트계 용매는 부틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 이소부틸 아세테이트, sec-부틸 아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전자사진용 정대전형 유기 감광체,

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 전하 발생층 형성용 조성물에 염기성 화합물이 더 포함되는 것을 특징으로 하는 전자사진용 정대전형 유기 감광체.

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 염기성 화합물이 암모늄 하이드록사이드, 수산화나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

상기 염기성 화합물의 함량이 전하발생층 형성용 조성물의 고형분 총중량 100 중량부에 대하여 1 내지 20중량부인 것을 특징으로 하는 전자사진용 정대전형 유기 감광체.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 전하발생층 상부에 오버코트층이 더 포함되는 것을 특징으로 하는 전자사진용 정대전형 유기 감광체.

【청구항 10】

제9항에 있어서, 상기 오버코트층이 폴리아미노에테르, 폴리우레탄 및 실세스퀴녹산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자사진용 정대전형 유기 감광체.

【청구항 11】

제1항에 있어서, 상기 전하 발생 물질이 프탈로시아닌계 안료이고,

상기 전하 발생 물질의 함량이 전하 발생층 형성용 조성물의 고형분 100 중량부를 기준으로 하여 55 내지 85 중량부인 것을 특징으로 하는 전자사진용 정대전형 유기 감광체.

【청구항 12】

제1항에 있어서, 상기 결합제가 폴리비닐부티랄이고,

상기 결합제의 함량이 전하 발생층 형성용 조성물의 고형분 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 40 중량부인 것을 특징으로 하는 전자사진용 정대전형 유기 감광체.

【청구항 13】

제1항 내지 제12항중 어느 한 항의 유기 감광체를 습식 토너와 직접적으로 접촉하는 것을 특징으로 하는 전자사진적인 화상 형성 방법.